

ORGANIC EL ELEMENT USING O-HYDROXYARYL AZO METAL COMPLEX

Patent number: JP2002198177
Publication date: 2002-07-12
Inventor: ENOMOTO KAZUHIRO
Applicant: SHARP KK
Classification:
- international: C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22; C09K11/06;
H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7): H05B33/14;
C09K11/06; H05B33/22
- european:
Application number: JP20000397527 20001227
Priority number(s): JP20000397527 20001227

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002198177

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL element using materials, which has high electron transport nature, high fluorescence nature, and high luminance with various color degrees for creating optical elements, such as organic EL element which emits light in high luminance at various chromaticity (especially yellow luminescence domain). **SOLUTION:** The organic EL element uses O-hydroxyaryl azo metal complex, which has specific structure.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-198177
(P2002-198177A)

(43) 公開日 平成14年7月12日 (2002.7.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	B

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-397527(P2000-397527)

(22) 出願日 平成12年12月27日 (2000. 12. 27)

(71) 出願人 000003049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 榎本 和弘

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74) 代理人 100063248

弁理士 野河 信太郎

Fターム (参考) 3K007 AB02 AB04 CA01 CA05 CB01

DA00 DB03 EB00 FA01

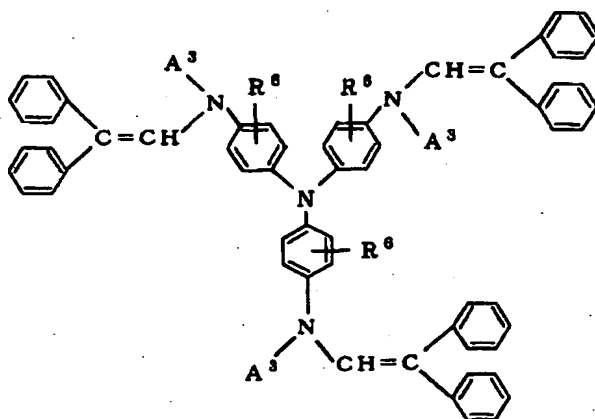
(54) 【発明の名称】 O-ヒドロキシアリールアゾ金属錯体を用いた有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 種々の色度（特に黄色発光領域）で高輝度に発光する有機EL素子などの光学的素子を作成するための、種々の色度で高い電子輸送性、高蛍光性、高輝度を有する材料を用いた有機EL素子を提供することを課題とする。

【解決手段】 特定の構造を有するO-ヒドロキシアリールアゾ金属錯体を用いた有機EL素子により、上記課題を解決する。

【化4】



(2)

(式中、 R^6 は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基であり； A^3 は置換または非置換のアリール基である)で表される請求項7に記載の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の化学構造を有するO-ヒドロキシアリールアゾ金属錯体を構成材料とする、優れた発光機能を有する有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】有機化合物の高い蛍光効率に注目し、発光材料として有機化合物を用いた有機EL素子の研究が近年盛んに行われてきている。有機EL素子は、発光層を一对の電極で挟んだ構造であり、対向する電極間に印加された電界によって陽極側から注入された正孔と陰極側から注入された電子とが発光層において再結合することにより発光する。

【0003】有機EL素子には、基本的に2つのタイプがあるとされている。1つは、C.W.Tangらによって発表された、蛍光色素を電荷輸送層中に添加したものであり(J. Appl. Phys. 65, 3610(1989)参照)、もう1つは、発光層に蛍光色素を単独で用いたものである(Jpn. J. Appl. Phys. 27, L269(1988)参照)。後者の素子では、蛍光色素が電荷の1つである正孔のみを輸送する正孔輸送層および/または電子のみを輸送する電子輸送層を発光層と共に積層した場合に、発光効率が向上することが示されている。

【0004】従来から有機EL素子に使用される正孔輸送材料としては、トリフェニルアミン誘導体を中心に多種多様な材料が知られているが、電子輸送材料についてはその数が非常に少ない。電子輸送材料として、発光性を有する、8-ヒドロキシキノリン(別名:オキシシン)とアルミニウムから構成されるオキシネイト金属錯体が

1987年に報告されて以来、オキシネイト金属錯体のディスプレイなどへの応用を目指した研究が盛んに検討されてきている。そして、高効率の発光を得るための材料開発が盛んに行われてきている。特に1987年に報告されたオキシネイト金属錯体は、優れた発光特性を有しており、国内外の多くの研究開発者が研究を重ねているが、この発光特性(特に黄色発光領域における)を超える材料は未だ開発されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、種々の色度(特に黄色発光領域)で高輝度に発光する有機EL素子などの光学的素子を作成するための、種々の色度で高い電子輸送性、高蛍光性、高輝度を有する材料を用いた有機EL素子を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の配位子を有する金属錯体が高い電子輸送性、高蛍光性、高輝度を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、O-ヒドロキシアリールアゾ誘導体から得られる金属錯体(O-ヒドロキシアリールアゾ金属錯体)が、従来から有機EL素子の発光材料として用いられているオキシネイト金属錯体と比較して1.5~2倍の蛍光強度を有することを見出し、さらにこのO-ヒドロキシアリールアゾ金属錯体を発光材料として用いた有機EL素子が、従来のオキシネイト金属錯体を用いた有機EL素子と比較して同等またはそれ以上の電界発光効率を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

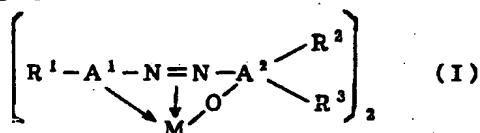
【0008】また、オキシネイト金属錯体を用いた有機EL素子が520nmを中心とする緑色系統の発光領域であるのに対して、O-ヒドロキシアリールアゾ金属錯体を用いたものは、550~580nmの黄色系統の発光領域であり、しかも強い発光を有する。このO-ヒド

ロキシアリールアゾ金属錯体は合成が容易であり、黄色系統の発光領域を有する発光材料が一部で報告されているにすぎない現状を考えると、本発明の意味するところは大きい。

【0009】かくして、本発明によれば、基板上に陽極、少なくとも1層の有機層および陰極がこの順で積層された有機EL素子であって、前記有機層が、一般式(I)：

【0010】

【化5】



〔式中、A¹はピリジンジイル基、キノリンジイル基、フェナントリジンジイル基またはキナゾリンジイル基から選択される2価の含窒素複素環基であり、該含窒素複素環基の窒素原子が金属原子Mと配位し；R¹は水素原子または低級アルキル基であり；A²はフェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、1, 3-ベンゾジオキサソールジイル基またはカルバゾールジイル基であり、R²およびR³は同一または異なって、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、低級アルキル基、低級アルコキシ基または式(II)：

【0011】

【化6】



【0012】(式中、R⁴は水素原子または低級アルキル基であり；R⁵はハロゲン、低級アルキルもしくはハロ低級アルキル基で置換されていてもよいフェニル基もしくはナフタレニル基、または低級アルキル基である)で表される基であり；Mは3価の金属原子である〕で表されるO-ヒドロキシアリールアゾ金属錯体を含有することを特徴とする有機EL素子が提供される。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子の発光材料として用いられるO-ヒドロキシアリールアゾ金属錯体の配位子であるO-ヒドロキシアリールアゾ誘導体は、基本的にオルト位にヒドロキシ基を有するアリール基とオルト位にアゾメチン構造から構成される含窒素複素環基がアゾ基により結合している化合物の総称を意味する。

【0014】本発明のO-ヒドロキシアリールアゾ金属錯体は、6座配位の金属錯体であり、一般式(I)で表され、そのA¹は、ピリジンジイル基、キノリンジイル基、フェナントリジンジイル基またはキナゾリンジイル

基から選択される2価の含窒素複素環基である。これらの含窒素複素環基の窒素原子は、金属原子Mと配位している。

【0015】一般式(I)のA¹における置換基R¹の「低級アルキル基」としては、炭素数1~4の直鎖状または分枝鎖状のアルキル基が挙げられ、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などが挙げられる。一般式(I)の置換基R¹のとしては、水素原子、メチル基およびエチル基が特に好ましく、水素原子以外の場合の置換位としては、メタ位およびパラ位が好ましい。

【0016】一般式(I)のA²は、フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、1, 3-ベンゾジオキサソールジイル基またはカルバゾールジイル基である。その置換基R²およびR³は、同一または異なって、水素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、低級アルキル基、低級アルコキシ基または式(II)で表される基である。

【0017】置換基R²およびR³の「低級アルキル基」としては、前記の置換基R¹と同様のものが挙げられ、「低級アルコキシ基」としては、炭素数1~4の直鎖状または分枝鎖状のアルコキシ基が挙げられる。具体的にはメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基などが挙げられる。

【0018】また、式(II)で表される基における置換基R⁴およびR⁵の「低級アルキル基」としては、前記の置換基R¹と同様のものが挙げられる。置換基R⁵の置換されていてもよいフェニル基もしくはナフタレニル基における「ハロゲン」としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子などが挙げられ、「低級アルキル」としては、前記の置換基R¹と同様のものが挙げられる。「ハロ低級アルキル」としては、前記のハロゲンで置換された低級アルキル、例えば、トリフルオロメチルなどが挙げられる。

【0019】一般式(I)におけるMは、本発明の金属錯体の中核金属であり、その金属原子としては、O-ヒドロキシアリールアゾ誘導体を配位子として配位させ、金属錯体を形成するものであれば、特に限定されない。具体的には、2価または3価の金属原子が好ましく、発光安定性や合成などの点でアルミニウム、ガリウム、スカンジウム、イットリウム、インジウム、セリウムなどの3価の金属原子が特に好ましい。中でも、高い発光効率を得られる点で、アルミニウム、ガリウムおよびインジウムが好ましく、アルミニウムが特に好ましい。

【0020】本発明のO-ヒドロキシアリールアゾ金属錯体としては、一般式(I)において次のような置換基を有する化合物が好ましい。

(1) A¹が1, 2-ピリジンジイル基であり、かつA²

が1, 2-ナフトレンジイル基である化合物
 (2) A¹が1, 2-キノリンジイル基であり、かつA²
 が1, 2-ナフトレンジイル基である化合物
 (3) 上記(2)の中でも、R²が水素原子であり、かつR³が式(II)で表される基である化合物

錯体の具体例を表1～5に示す。しかしながら、これらの例示によって、本発明が限定されるものではない。表中の「No」は、金属錯体の番号を表す。

【0022】

【表1】

【0021】本発明のO-ヒドロキシアリールアゾ金属

No	O-ヒドロキシアリールアゾ金属錯体
1	
2	
3	
4	
5	
6	

【0023】

【表2】

No	O-ヒドロキシアリールアゾ金属錯体
7	
8	
9	
10	
11	
12	

【0024】

【表3】

No	O-ヒドロキシアリールアゾ金属錯体
13	
14	
15	
16	
17	
18	

【0025】

【表4】

No	O-ヒドロキシアリールアゾ金属錯体
19	
20	
21	
22	
23	
24	

【0026】

【表5】

No	O-ヒドロキシアリールアゾ金属錯体
25	
26	

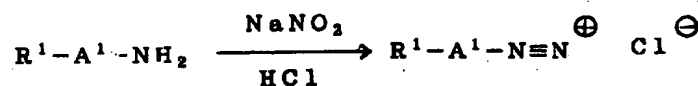
【0027】本発明の金属錯体の配位子となるO-ヒドロキシアリールアゾ誘導体は、通常のアゾ化合物の合成方法により得ることができる（例えば、Bull of Chem Soc Japan 2438-2433 46(1973)およびBrit 978,278 参照）。具体的には、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントリジン、フタリジンなどの

アゾメチン構造から構成される含窒素複素環のアミノ基を、亜硝酸ナトリウムと塩酸とによりジアゾニウム塩とし、氷冷～室温下で他のヒドロキシアリールに、得られたジアゾニウム塩を含む溶液を加えることにより、容易に誘導体を得られる。これらの反応溶剤としては、含水アルコール、含水ジオキサン、含水ジメチルスルホオキ

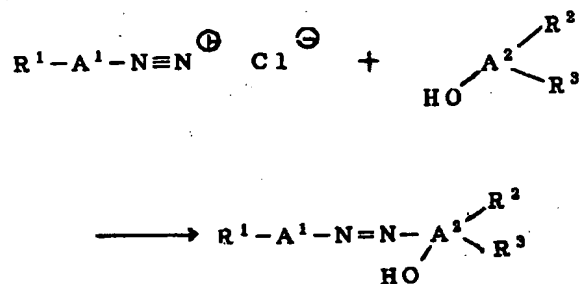
サイドなどを用いることができ、水酸化ナトリウム、トリエタノールアミンなどの塩基性化合物を反応の後半に添加して反応を促進させることができる。前記の反応により析出する赤色、赤茶色または赤紫色の化合物が目的とする誘導体であるが、これらをアルコール、希塩酸などを用いて再結晶化するのが好ましい。本発明者が行った合成実験では、金属光沢を有する黒色の針状晶が得られた。

【0028】次いで、得られたO-ヒドロキシアリールアゾ誘導体と中核金属となる3価の金属イオンを含む水溶液とを、室温下もしくは50～80℃の加温下で、pHを水酸化ナトリウムなどでアルカリ性側に調整して反応させることにより、短時間（1時間程度）で本発明の金属錯体を得られる。金属イオンを含む水溶液としては、硫酸アルミニウム、塩酸アルミニウム、塩化ガリウムなどの水溶液が挙げられる。前記の反応（特に反応の初期）は可能な限り低温で行うのが好ましく、水和性のジメチルスルホオキシサイドなどの良溶媒を用いるのが好

(反応式1)



(反応式2)



【0032】反応式1および2は通常のアゾカップリング反応であり、例えば、堀内博著「合成染料」（三共出版）第5章に詳細に記載されている。但し、最終のアゾ化合物の一部が4級アンモニウム塩の形をとることから、酢酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、ナトリウムアルコラートなどでアルカリ処理を行うのが好ましい。また、反応式2は均一反応で行うのが好ましく、そのため溶剤として、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドを加えることも必要である。このようにして得られたアゾ化合物は、アルコール（エタノール、イソプロパノール）、酢酸エチルなどにより再結晶化することができる。

【0033】得られたアゾ化合物を、目的の金属錯体の中核金属を含む化合物と反応させることにより、本発明のO-ヒドロキシアリールアゾ金属錯体を得る。ここで

ましい。

【0029】得られた黄緑色から橙色の非常に強い蛍光発色を有する溶液に飽和食塩水を加えることにより、赤茶色の泥状体が塩析する。この泥状体を少量の水で洗浄し、さらに主として含水アルコールにより再結晶化し、ろ過して得られた固体を乾燥することにより、本発明の金属錯体を得られる。また、必要に応じて、カラム精製、昇華精製などを行ってもよい。

【0030】また、本発明の金属錯体の配位子となるO-ヒドロキシアリールアゾ誘導体は、次のような通常のアゾ化合物、キレート化合物の合成方法により得ることができる。但し、分子内に含窒素複素環を有することから、最終段階で酢酸ナトリウム、水酸化ナトリウムなどでアルカリ処理を行う必要がある。基本的な化学反応式を反応式1および2に示す。なお、式中のA¹、A²、R¹、R²およびR³は一般式(1)と同義である。

【0031】

【化7】

用いる中核金属を含む化合物としては、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化ガリウム、塩化インジウム、塩化スカンジウムなどの金属塩が挙げられる。これらの金属塩においては、特に有意差はないが、一般に塩化物がよく用いられる。但し、上記の金属塩はいずれも親水性または水溶性であることから、含水系の合成をとる必要がある。

【0034】これに対して、配位子となるアゾ化合物は水に溶けにくいため、水との混和性のよい有機溶剤を用いた含水系溶剤を用いる必要がある。このような有機溶剤としては、前述のN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホオキシサイドなどが好ましい。

【0035】反応温度は、0～50℃が適当であり、あまり反応温度が低いとアゾ化合物の溶解性を低下させる

ことになり、逆に反応温度が高すぎるとアゾ化合物が分解する危険性があるので好ましくない。

【0036】反応時間は、比較的短時間であり、大体1時間程度である。但し、反応の初期には反応溶液が泥状になり易いので、可能な限り強い攪拌下で反応を行うのが好ましい。また、反応の後半には、水酸化ナトリウム、酢酸ナトリウム、ナトリウムエトキサイドなどにより、反応溶液をアルカリ性（pH10～12程度）にすることが必要である。

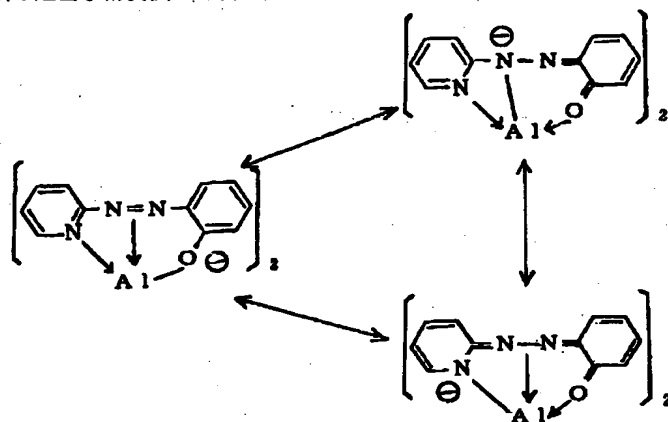
【0037】このようにして得られたO-ヒドロキシアリールアゾ金属錯体は、融点が200℃以上で、溶解性が低い。したがって、再結晶法による精製には多量の溶剤が必要になり、再結晶法は適当な精製法とはいえない。

い。このため、前記の反応で得られたO-ヒドロキシアリールアゾ金属錯体を、水、アルコールなどの極性溶剤で洗浄し、さらに昇華精製するのが好ましい。なお、具体的な合成方法については、実施例においても詳述する。

【0038】本発明のO-ヒドロキシアリールアゾ金属錯体が発光材料として有効に機能する要因は明らかではないが、表1の金属錯体No.1を例にとって説明すると、アゾ基を挟んでトランス型平面構造が、下式のような安定な共鳴構造をとることによるものと考えられる。

【0039】

【化8】



【0040】一般式(I)のA¹およびA²における置換基としては、オクチル、ヘキシル、ベンジルなどのような炭素数の大きな置換体は、立体構造の面から好ましいとはいえない。このような点から、置換基としては低級アルキル基、低級アルコキシ基が好ましい。また、ニトロ基などのような電子吸収性の置換体も消光作用があるので好ましいとはいえない。

【0041】発光材料における分子吸光係数は輝度の強さに関係し、発光効率を向上させるためには、分子吸光係数を向上させる必要がある。具体的には、①共鳴構造を強くすることおよび②共役二重構造を増大させることが必要になる。前記①については、前述のようにトランス型平面構造による多面的な共鳴構造をとることが必要であり、前記②については、キノリン、フェナントリジン、ナフタレンなどのような多価縮合環構造による共役二重結合の多い化合物を用いることが必要である。但し、多価縮合環構造の極度の増大は、蛍光の再吸収や内部漏光が起こり易くなるので、縮合環数が4を超えるような構造は好ましいとはいえない。また、このような化合物は、材料面や合成面においても問題があり、キレート化の際の立体障害の原因を有するものがあるので、好ましいとはいえない。

【0042】本発明の有機EL素子は、基板上に陽極、

少なくとも1層の有機層および陰極がこの順で積層された構成である。有機層としては、正孔輸送層、発光層および電子輸送層などが挙げられる。また、有機EL素子の安定性を高めるために、素子の一部または全体を保護層で被覆してもよく、発光色を調整するために、カラーフィルターを組み込んでもよい。

【0043】図1は、本発明の有機EL素子の一例を示す概略断面図である。この有機EL素子は、透明基板6上に、透明電極(陽極)5、正孔輸送層4、発光層3、電子輸送層2および陰極1が順次積層された構成である。この素子は、透明電極5と陰極1との間に、直流電源7から直流電圧を選択的に印加することによって、透明電極5から注入された正孔が正孔輸送層4を経て発光層3に到達し、陰極1から注入された電子が電子輸送層2を経て発光層3に到達し、発光層において電子と正孔とが再結合することにより発光する。発光8は透明電極5側から観察される。図中、9は正孔輸送層、発光層、電子注入層をまとめた有機層を示す。

【0044】図2は、本発明の有機EL素子の他の例を示す概略断面図である。この有機EL素子は、図1の素子の発光層3を省略し、電子輸送層2に発光材料を含有させた構成である。この素子は、透明電極5から注入された正孔と陰極から注入された電子とが、正孔輸送層と

電子輸送層との界面において再結合することにより発光する。

【0045】本発明の有機EL素子は、これらの有機層のいずれかの1つの層が発光材料として本発明のオーヒドロキシアールアゾ金属錯体を含有するものである。本発明のオーヒドロキシアールアゾ金属錯体は、いずれの有機層に含有されていてもよいが、発光層および／または電子注入層に含有させるのが好ましく、発光層に含有させるのが特に好ましい。

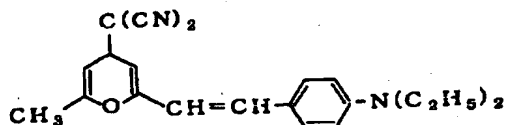
【0046】また、本発明のオーヒドロキシアールアゾ金属錯体は、2種以上を混合して、または他の発光材料となる金属錯体と混合して用いることができる。このような場合、それぞれの金属錯体の中核金属を一致させると、相互作用が強まり、発光効率の向上および素子構造における層界面での密着性の向上が期待できる。

【0047】金属錯体の混合形態の例としては、表2のNo.10とNo.11のオーヒドロキシアールアゾ金属錯体を重量比1:1で均一に混練したものが挙げられる。このような金属錯体を用いることにより、単独で用いたときよりも発光開始電圧の低電圧化が期待できる。

【0048】上記のようにオーヒドロキシアールアゾ金属錯体のみを用いて、実質的に金属錯体のみからなる層を形成してもよいが、さらに蛍光色素を添加した層を形成してもよい。蛍光色素としては、ピラン、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、ペリレン、クマリン、アクリジン、スチルベン、ピラゾリンおよびそれらの誘導体が挙げられる。例えば、下記の構造式で表される4-ジシアノメチレン-6-(p-ジエチルアミノスチリル)-2-メチル-4H-ピランのような蛍光色素が挙げられる。

【0049】

【化9】



【0050】本発明の有機EL素子の各層は、それぞれの材料を公知の方法により薄膜状に形成することができる。具体的には、真空蒸着法、スパッタリング法などの

乾式成膜法、ラングミュア-ブロッジェット(LB)法、スピンコーティング法、ディッピング法などの湿式成膜法が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

【0051】各層の膜厚については、特に制限はないが、素子の動作電圧などの条件に応じて適切な膜厚に設定する必要がある。特に有機層の膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために高い印加電圧が必要になり、効率が悪くなる。一方、膜厚が薄すぎると、ピンホールなどが発生して、電圧を印加しても十分な発光輝度を得られない。例えば、発光層の膜厚は、通常、10nm~1μm程度である。

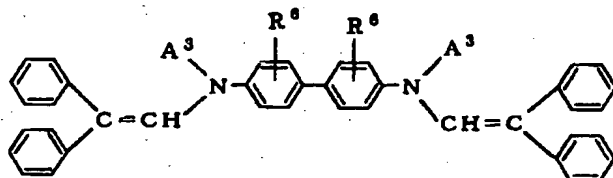
【0052】次に発光層以外の層について説明する本発明の有機EL素子は、陽極側から発光を取り出す構成であり、基板には透明基板を用い、陽極には透明電極を用いる。基板に用いる基板材料としては、例えば、ガラス、石英、透明プラスチック(ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリサルホン基板など)などが挙げられるが、特にこれらに限定されない。また、これらの基板上に素子、回路、所望の絶縁膜などが形成されていてもよい。

【0053】陽極に用いる陽極材料としては、例えば、インジウム-スズ酸化物(ITO)、酸化スズなどの無機材料やポリアニリン、ポリチオフェン薄膜などの有機材料が挙げられるが、特にこれらに限定されない。陽極の膜厚は、使用する材料によって異なるが、例えば、10nm~1μm程度である。

【0054】正孔輸送層は、正孔輸送材料からなる層であり、陽極から注入された正孔を効率よく発光層側に伝達して、発光輝度や発光効率を増加させる機能を有する。正孔輸送材料としては、例えば、ポルフィリン系化合物、芳香族アミン系化合物、芳香族エナミン系化合物などが挙げられるが、特にこれらに限定されない。芳香族アミンの一部がエナミン構造に置き換わった下記の一般式(1)および(2)で示されるエナミン化合物は、熱的特性、正孔輸送特性などに優れ、本発明のオーヒドロキシアールアゾ金属錯体との整合性がよく、本発明の有機EL素子の正孔輸送材料として好ましい。正孔輸送層の膜厚は、通常、5nm~5μm程度である。

【0055】

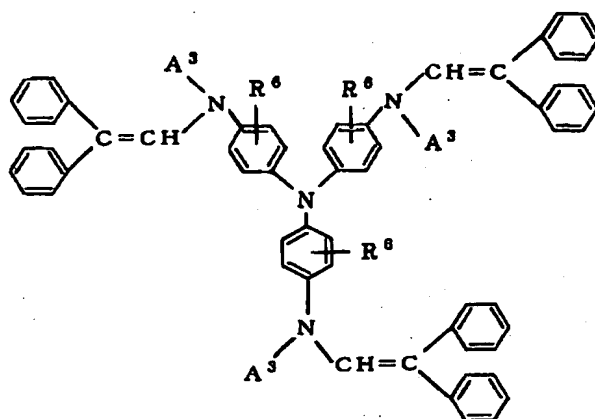
【化10】



(1)

【0056】

【化11】



(2)

【0057】(式中、 R^6 は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基または低級アルコキシ基であり； A^3 は置換または非置換のアリール基である) 上式の置換基 R^6 の「ハロゲン原子」、「低級アルキル基」および「低級アルコキシ基」としては、それぞれ一般式(1)に例示のものが挙げられ、中でも水素原子およびメチル基が好ましい。

【0058】また、置換基 A の「置換または非置換のアリール基」としては、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基などで置換されているか、非置換のアリール基が挙げられる。この「アリール基」としては、例えば、フェニル基、(1-または2-)ナフチル基、(1-, 2-または9-)アントリル基、(1-, 2-, 3-, 4-または9-)フェナントリル基、(1-または2-)ビレニル基、(2-, 3-または4-)ビフェニル基、テルフェニル基、(1-, 2-または3-)ペリレニル基など炭素数6~20のアリール基が挙げられ、中でもフェニル基が特に好ましい。このような正孔輸送材料としては、後述の実施例2~6において用いたエナミン化合物が特に好ましい。

【0059】電子輸送層は、電子輸送材料からなる層であり、陰極から注入された電子を効率よく発光層側に伝達して、発光輝度や発光効率を増加させる機能を有する。電子輸送材料としては、例えば、オキサジアゾール誘導体、有機金属錯体、ポリパラフェニレン誘導体などが挙げられるが、特にこれらに限定されない。電子輸送層の膜厚は、通常、5nm~5 μ m程度である。

【0060】陰極に用いる陰極材料としては、低仕事関数の金属または合金が好ましい。例えば、Al、Mgなどの金属、ならびにAl-Mg合金、Al-Li合金などの合金が挙げられるが、特にこれらに限定されない。陰極の膜厚は使用する材料によって異なるが、例えば10nm~1 μ m程度である。

【0061】本発明のO-ヒドロキシアリールアゾ金属

錯体は、蛍光特性、発光特性に優れており、これらの特性を利用した種々の商品形態に適用できる。蛍光特性を利用したものとしては蛍光塗料の蛍光材料が代表的なものであり、発光特性を利用したものとしては有機EL素子の発光材料が代表的なものである。

【0062】蛍光材料として本発明のO-ヒドロキシアリールアゾ金属錯体を用いた蛍光塗料としては、例えば、本発明のO-ヒドロキシアリールアゾ金属錯体1.0gと、金属錯体に対して0.8gのブチラール樹脂(積水化学株式会社製、商品名: エスレックス)とを酢酸ブチル溶液10gに分散させたものが挙げられる。この分散液をガラス基板上に公知の方法、例えばアブレーター法で塗布し、乾燥した塗布体は、強い蛍光発色を有する。

【0063】また、本発明のO-ヒドロキシアリールアゾ金属錯体は、光起電力装置用の光電材料、映像装置用の材料などの応用も考えられる。

【0064】

【実施例】本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、これらの実施例により本発明が限定されるものではない。

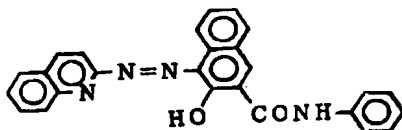
【0065】合成例1〔金属錯体No. 11の合成〕
2-アミノキノリン1当量に1規定の塩酸溶液2.5当量を加え、この溶液に氷冷下、亜硝酸ナトリウム水溶液1.1当量を滴下ロートより徐々に加えた。当初、分散状態であった反応溶液が直ちに赤茶色に変化した。1時間後、反応溶液に、トリエタノールアミン5当量を溶解したジオキサン溶液を少量(溶液の15%程度)加え、次いで飽和食塩水を加えた。このようにして析出したジアゾニウム塩を濾取し、これを直ちにジメチルホルムアミド(DMF)に溶解し、不溶物を除去した。

【0066】次いで、得られた赤茶色のDMF溶液を、1当量の3-ヒドロキシー-2-ナフトアニリド(ナフトールAS)を2当量のトリエタノールアミンに溶解した

DMF溶液中に攪拌下、加えた。この時、少し発熱が生じたので、反応初期においては氷冷下で反応を行い、その後、室温下で2時間反応を行った。反応終了後、反応液にメタノールを加え、少し金属光沢を有する赤黒色の粉末を得た。この粉末を酢酸エチルに溶解し活性炭を加えて、再結晶化した。さらに純度を上げるために、再結晶物をイソプロピルアルコールに溶解し、この溶液に過剰のホウフッ化水素酸を加えて、金属光沢を有する粉末を析出させ、これをアルコールで洗浄し、下記構造式で表されるアゾ化合物を得た。

【0067】

【化12】



【0068】得られたアゾ化合物のIR分析(KBr法)を行ったところ、 1680 cm^{-1} 付近にC=O(ケトン)、 3380 cm^{-1} 付近にNH(アミド)に基づく吸収が認められた。また、アゾ化合物の融点を測定したところ、 218°C (分解)であった。

【0069】得られたアゾ化合物1当量をエタノールとDMFとの混合溶剤(体積比1:1)に溶解した溶液(A)に、塩化アルミニウム1当量を溶解した水溶液(B)を、室温下で滴下ロートより徐々に加えた。滴下後、直ちにトリエタノールアミン5当量をエタノールとDMFとの混合溶剤(体積比1:1)に溶解した溶液を加え、室温下で約1時間、さらに 50°C で約1時間攪拌した。最後に反応溶液の流動性を上げるために、少量のアルコールを加えた。反応液から茶褐色の泥状物を分離し、アルコール洗および水洗を繰り返した後、最後にアセトンで洗浄して、強い蛍光性を有する黄色がかった橙色の粉末(金属錯体No. 11)を得た。

【0070】この粉末の融点を測定したところ、約 300°C 以上であった。また、元素分析を行ったところ、下記のように理論値(計算値、括弧内)に近い値が得られ

た。

C 71.21(70.27)、H 3.91(3.83)

【0071】金属錯体No. 11のO-ヒドロキシアリールアゾ金属錯体の組成、すなわちアルミニウムと配位子との比率を、代表的なキレート組成決定法である連続変化法(例えば、Japan Analyst Vol. 16, 694(1967)参照)により求めた。具体的には、中核金属のモル数を0モルから 5×10^{-4} モルの範囲で変化させて、中核金属とO-ヒドロキシアリールアゾ配位子との合計量が 5×10^{-4} モルになるように調製し、中核金属のモル数の変化に伴って変化する吸光度(吸収極大波長)との関係から組成を判断した。なお、金属錯体No. 11では、中核金属が 2.5×10^{-4} モルのときに最大吸光度を示した。このことから、中核金属のアルミニウムと配位子のO-ヒドロキシアリールアゾ配位子との比率が1:1であることがわかる。

【0072】合成例2~10〔金属錯体No. 1、3、8、9、12、15、19、21および22の合成〕出発原料および使用溶剤を代える以外は、基本的に合成例1と同様にして、金属錯体No. 1、3、8、9、12、15、19、21および22を得た。また、得られた金属錯体の確認は、薄膜クロマトグラフィおよびIR分析(KBr法)により行った。また、表1~5に表される他のO-ヒドロキシアリールアゾ金属錯体も、合成例1~10と同様にして合成することができた。

【0073】実施例1

合成例1~10で得られた本発明のO-ヒドロキシアリールアゾ金属錯体について、分光光度計(日立製作所社製、UV-360)を用いて、可視領域での吸収極大波長(nm)とその波長での分子吸光係数および蛍光極大波長(nm)を測定した。すべての測定において、ジオキサンを溶剤として用いた。得られた結果を表6に示す。

【0074】

【表6】

金属錯体 No	可視吸収特性		蛍光極大波長 (nm)
	吸収極大波長 (nm)	分子吸光係数	
1	480	4.1×10^4	575
3	495	2.8×10^4	580
8	510	7.2×10^4	585
9	495	5.8×10^4	570
11	510	6.8×10^4	590
12	505	6.0×10^4	605
15	505	2.9×10^4	580
19	510	5.2×10^4	590
21	535	3.8×10^4	620
22	500	4.4×10^4	585

【0075】表6の結果から、本発明のオーヒドロキシアリールアゾ金属錯体は、黄緑色から黄橙色の強い蛍光を有することがわかる。

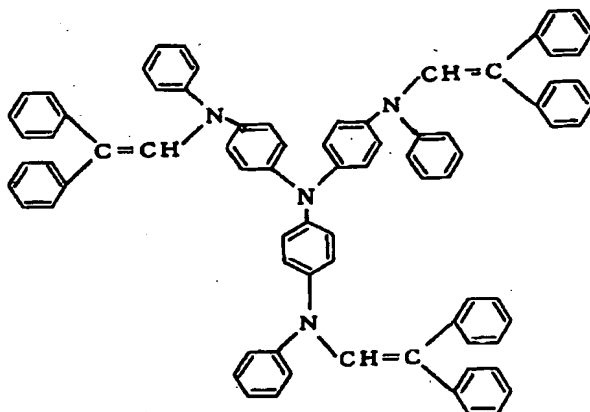
【0076】実施例2～6

図2に示すような有機EL素子を作製した。真空蒸着法により10mm×10mm×1mmのガラス製の透明基板1上にITO（インジウムスズ酸化物）からなる膜厚50nmの透明電極（陽極）2、正孔輸送材料として

下記構造式のエナミン化合物を含む膜厚60nmの正孔輸送層4、発光材料として表7に示すオーヒドロキシアリールアゾ金属錯体を含む膜厚40nmの発光層3、およびMg-Ag合金からなる膜厚40nmの陰極を順次形成して有機EL素子を得た。

【0077】

【化13】



【0078】なお、上記の真空蒸着はいずれも真空度 4×10^{-6} Torrで、それぞれ次の蒸着速度で行った。

正孔輸送層 2～4Å/sec

発光層 2～4Å/sec

陰極 12～14Å/sec

【0079】このようにして作製した有機EL素子に直流電圧18Vを印加し、光電子増倍管を用いて、発光ス

ペクトルの最大波長（nm）を測定した。また、直流電圧の印加時の電流値および発光開始電圧（V）を測定した。得られた結果を、発光材料として用いたオーヒドロキシアリールアゾ金属錯体と共に表7に示す。

【0080】

【表7】

実施例	金属錯体 No	発光スペクトル 最大波長 (nm)	電流値 (mA/cm ²)	発光開始電圧 (V)
2	2	500	4.6	5.8
3	3	515	6.8	7.2
4	4	490	5.2	4.9
5	5	520	4.4	5.5
6	9	545	4.8	6.4

【0081】表7の結果から、発光材料として本発明のオーヒドロキシアールアゾ金属錯体を用いた有機EL素子は、黄緑色から橙色の発光を示し、しかも低電圧での発光が可能であることがわかる。特にナフトールASの誘導体を含む金属錯体を用いた有機EL素子は優れた性能を有していることがわかる。

【0082】実施例7

発光材料として金属錯体No. 10および11を重量比1:1でよく混練したものを用いる以外は、実施例2〜6と同様にして有機EL素子を作成し、評価した。結果は、発光スペクトルの最大波長585nm、発光開始電圧4.2Vであった。すなわち、本発明のオーヒドロキシアールアゾ金属錯体の2種を併用することにより、金属錯体を単独で用いたときよりもさらに低い発光開始電圧で発光が得られることがわかった。

【0083】参考例1

発光材料としてオキシシとアルミニウムから構成されるオキシネイト金属錯体を用いる以外は、実施例2〜6と同様にして有機EL素子を作成し、評価した。発光スペクトルは510nmから580nmにかけてバンクロマチックになり、黄緑色の明るい発光が起こった。また、発光開始電圧は4.2Vであった。

【0084】実施例8

本発明のオーヒドロキシアールアゾ金属錯体の金属錯体No. 11の0.4gと、金属錯体に対して0.8gのブチラル樹脂（積水化学株式会社製、商品名：エスレックスM）とを酢酸ブチル10gに分散させた。この分散液をガラス基板上にアプリケーション法で塗布・乾燥して、膜厚1mmの塗布体を得た。得られた塗布体に紫外線を照射すると、美しい黄橙色の蛍光発色が観察された。また、電界発光も同様の傾向を有していた。

【0085】

【発明の効果】本発明の特定の化学構造を有するオーヒドロキシアールアゾ金属錯体は、黄色から黄橙色の発光を有する発光材料であり、このオーヒドロキシアールアゾ金属錯体を光学的素子に用いた場合、特に有機EL素子に電子輸送性を保持した発光材料として用いた場合には、低電圧での駆動が可能な高輝度の発光素子を提供することができる。この要因としては、本発明の金属錯体がトランス型平面構造を有し、多面的な共鳴構造をとること、また一部の金属錯体はケト-エノール互変異性により、 π 結合部位に対する置換基の位置が錯体内の電子遷移を容易に起こさせる位置にあることによるものと考えられる。

【0086】また、本発明のオーヒドロキシアールアゾ金属錯体の高い蛍光特性を利用することにより、光学、装飾的なものの材料として、例えば、強い蛍光発色を有するガラス工芸品用蛍光塗料などへの応用も期待できる。

【図面の簡単な説明】

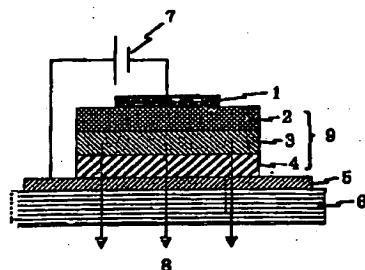
【図1】本発明の有機EL素子の一例を示す概略断面図である。

【図2】本発明の有機EL素子の他の例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 陰極
- 2 電子輸送層
- 3 発光層
- 4 正孔輸送層
- 5 透明電極（陽極）
- 6 透明基板
- 7 直流電源
- 8 発光
- 9 有機層

【図1】



【図2】

